

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/080714 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 81/02, C04B 24/26**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/02892**

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2003 (19.03.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
02006760.9 25. März 2002 (25.03.2002) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SIKA SCHWEIZ AG [CH/CH]; Tüffenvies 16 - 22, CH-8064 Zürich (CH).**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SULSER, Ueli [CH/CH]; Hönggerstrasse 12, CH-8102 Oberengstringen (CH). SCHOBER, Irene [AT/CH]; Resedastrasse 20, CH-8008 Zürich (CH). MÄDER, Urs [CH/CH]; Schwanenweg 81, CH-8500 Frauenfeld (CH). VELTEN, Ulf [DE/CH]; Tellstrasse 19, CH-5000 Aarau (CH).**

(74) Anwalt: **SIKA TECHNOLOGY AG; Geschäftsstelle Zürich, Intellectual Property Department, Tüffenvies 16, Postfach, CH-8048 Zürich (CH).**

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERS IN A SOLID STATE

(54) Bezeichnung: POLYMERE IN FESTEM AGGREGATZUSTAND

(57) Abstract: The invention relates to polymers in a solid state which may be obtained by reaction of at least one polymer (A), produced from at least one monomer (a), selected from unsaturated mono- or di-carboxylic acids, or analogues of unsaturated mono- or di-carboxylic acids and optionally at least one ethylenically-unsaturated monomer (b) with at least one polymer (B) which is terminated at one end by terminal groups which are non-reactive under normal reaction conditions and hydroxy- or amino-functionalised at the other end thereof and, optionally, at least one amine (C). The invention further relates to polymers in a solid state which may be obtained by the reaction of at least one monomer (a), selected from unsaturated mono- or di-carboxylic acids or analogues of unsaturated mono- or di-carboxylic acids in the presence of a radical initiating agent with at least one monomer (c), selected from the group of unsaturated esters or amides of a polymer (B), terminated at one end by terminal groups which are non-reactive under normal reaction conditions and hydroxy- or amino-functionalised at the other end thereof, with optionally at least one ethylenically unsaturated monomer (b). The production and use of solid polymers as dispersants and fluidising agents in cement systems is also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere in festem Aggregatzustand, welche erhältlich sind durch die Reaktion von mindestens einem Polymer A, welches hergestellt ist aus mindestens einem Monomer a, welches ausgewählt ist aus ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, oder Analoga von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, und gegebenenfalls mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer b, mit mindestens einem Polymer B, welches mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossen ist und am anderen Ende Hydroxy- oder Amin-funktionalisiert ist, und gegebenenfalls mit mindestens einem Amin C. Weiterhin betrifft die Erfindung Polymere in festem Aggregatzustand, welche erhältlich sind durch die Reaktion von mindestens einem Monomer a, welches ausgewählt ist aus ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, oder Analoga von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, in Gegenwart eines Radikalbildners mit mindestens einem Monomer c, ausgewählt aus der Gruppe der ungesättigten Estern oder Amiden eines Polymeren B, welches mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossen ist und am anderen Ende Hydroxy- oder Amin-funktionalisiert ist, mit gegebenenfalls mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer b. Weiterhin sind beschrieben die Herstellung sowie die Verwendung des festen Polymers als Dispergiermittel und Verflüssiger in zementösen Systemen.

WO 03/080714 A1

5

POLYMERE IN FESTEM AGGREGATZUSTAND

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Polymeren in festem Aggregatzustand, welche bei Bedarf rückstandslos in Wasser zu lösen sind und/oder in Wasser dispergierbar sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung und Verwendungen.

15 Stand der Technik

Polyalkylenglycol-Carboxylate sind seit einigen Jahren als Dispergiermittel für wässrige Dispersionen im Einsatz. Sie ermöglichen drastisch die Reduktion des Wassergehaltes dieser Dispersionen. Diese Polymere werden in wässriger Lösung hergestellt oder fallen als wässrige Polymerlösungen an. Der Nachteil dieser Lösungen sind hohe Transportkosten, da ein hoher Anteil Lösungsmittel mittransportiert werden muss. Weiters kann es, speziell in wässrigen Lösungen, zu Bakterienbefall kommen. Wässrige Lösungen sind frostempfindlich, das heisst, sie können einerseits gefrieren, andererseits kann es unter kühlen Lagerbedingungen zur Auskristallisation von Feststoff kommen. Dies erfordert spezielle Lagerbedingungen. Wässrige Lösungen von Polyalkylenglykol-Carboxylaten haben, wenn sie Estergruppen aufweisen, wie sie beispielsweise durch Copolymerisation von Acrylestern entstanden sind, nur beschränkte Lagerfähigkeit, da diese Ester zur Hydrolyse, speziell bei höheren Temperaturen, neigen.

Pulver, beziehungsweise Feststoffe, haben gegenüber wässrigen Lösungen den technischen Vorteil, dass beim Transport wesentlich geringere Kosten anfallen, die Lagerstabilität wegen geringerem biologischen Befall oder geringerer Spaltung möglicher Esterbindungen in den modifizierten

Polycarboxylaten deutlich höher ist und die Frostempfindlichkeit deutlich reduziert wird.

WO 0017263 beschreibt die Herstellung von wasserlöslichen
5 Polymerpulvern auf Basis von Polyoxyalkylenglykol-Carboxylaten durch
Trocknung von wässrigen Polymerlösungen unter Zusatz von Stabilisatoren.

EP 1052232 beschreibt die Herstellung eines pulverförmigen
Dispergiermittels, wobei der Flüssigkeit, die ein Polycarboxylatpolymer enthält,
10 ein Reduktionsmittel zugesetzt wird und die ein Reduktionsmittel enthaltende
Flüssigkeit anschliessend getrocknet und pulverisiert wird.

WO 0047533 beschreibt die Herstellung von pulverförmigen
Polymerzusammensetzungen unter Einarbeitung von mineralischem
15 Trägermaterial in ein Polyethercarboxylat.

Feste Polymere, die durch Trocknung aus Lösungen hergestellt
werden, benötigen einen zusätzlichen Verfahrensschritt, verbrauchen viel
Energie und sind teuer. Polymerpulver die mit mineralischem Trägermaterial
20 vermischt sind, eignen sich nicht für die Herstellung von stabilen wässrigen
Polymerlösungen nach dem Wiederauflösen.

Darstellung der Erfindung

25 Es ist daher die Aufgabe dieser Erfindung, die beschriebenen
Nachteile des Standes der Technik zu überwinden, und ein Polymer
herzustellen, welches in festem Aggregatzustand anfällt und bei Bedarf
rückstandslos in Wasser wieder zu lösen und/oder in Wasser dispergierbar ist,
ohne einen Sprühtrocknungsschritt oder wasserunlösliche Zusätze zu
30 benötigen. Unerwartet wurde gefunden, dass die Nachteile des Standes der
Technik durch erfindungsgemäße Polymere in festem Zustand gemäss
Anspruch 1 oder 2 behoben werden können.

Die vorliegende Erfindung beschreibt Polymere in festem Aggregatzustand, welche erhältlich sind durch die Reaktion von mindestens einem Polymer **A**, welches hergestellt wird aus mindestens einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem Analogon derselben (a) und 5 gegebenenfalls mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer (b), mit mindestens einem Polymer **B**, welches mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossen ist und am anderen Ende Hydroxy- oder Amin-funktionalisiert ist, und gegebenenfalls mit mindestens einem Amin **C**.

10 Des weiteren sind solche Polymere in festem Aggregatzustand auch erhältlich durch die Reaktion von mindestens einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem Analogon derselben (a) in Gegenwart eines Radikalbildners mit mindestens einem ungesättigten Ester oder Amids (c) eines Polymers **B**, welches mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht 15 reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossen ist und am anderen Ende Hydroxy- oder Amin-funktionalisiert ist, und gegebenenfalls mit mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer (b). Weiterhin sind beschrieben die Herstellung sowie die Verwendung des festen Polymers als Dispergiermittel und Verflüssiger in zementösen Systemen.

20

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere in festem Aggregatzustand, welche erhältlich sind durch die Reaktion von mindestens einem Polymer **A**, 25 welches hergestellt ist aus mindestens einem Monomer **a**, welches ausgewählt ist aus ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, oder Analoga von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, und gegebenenfalls mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer **b**, mit mindestens einem Polymer **B**, welches mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven 30 Endgruppen einseitig abgeschlossen ist und am anderen Ende Hydroxy- oder Amin-funktionalisiert ist, und gegebenenfalls mit mindestens einem Amin **C**.

Unter ‚festen Polymeren‘ oder ‚Polymeren in festem Aggregatzustand‘ versteht man im Sinne der Erfindung Polymere, die bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen und beispielsweise Pulver, Schuppen, Pellets oder Platten sind und sich in dieser Form problemlos transportieren und 5 lagern lassen.

Unter ‚mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen abgeschlossen‘ versteht man im Sinne der Erfindung, dass anstelle von für die Veresterung oder Amidierung reaktiven funktionellen 10 Gruppen solche Gruppen vorhanden sind, welche nicht mehr zur Reaktion befähigt sind. Die üblichen Reaktionsbedingungen sind diejenigen, welche der Fachmann für Veresterungen und Amidierungen kennt. Bei ‚einseitig abgeschlossen‘ Verbindungen ist nur eine Seite nicht mehr zur Reaktion fähig.

15 Polymer **A** kann durch Polymerisation von mindestens einem Monomer **a** und gegebenenfalls mindestens einem Monomer **b** erhalten werden.

Monomer **a** ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend ungesättigte Monocarbonsäuren, ungesättigte Dicarbonsäuren, Analoga derselben und Mischungen derselben. Ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren umfassen 20 vorzugsweise Maleinsäure, Itaconsäure, oder Crotonsäure, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure. Unter Analogon einer Mono- oder Dicarbonsäure versteht man im Sinne der vorliegenden Erfindung Säuresalze, Säurehalogenide, Säureanhydride und Säureester, im besonderen Alkyl-Säureester.

25 Monomer **b** ist ausgewählt aus der Gruppe von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Solche ethylenisch ungesättigten Monomeren umfassen insbesondere

30

- ethylenisch ungesättigte Aromaten wie beispielsweise Styrol, alpha-methyl-Styrol,
- Vinylverbindungen wie beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, Vinylacetat, Vinylethylether, Vinylsulfonsäure, Vinylcaprolactam,

- (Meth)allylverbindungen wie beispielsweise (Meth) allylsulfonsäure, Allylglycidylether, Allylpolyglykolether,
- ungesättigte Amide oder Nitrile wie beispielsweise Acrylnitril oder Acrylamid,
- 5 • ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen.

Das Polymer **A** kann auch als Salz, oder teilneutralisiert vorliegen.

10 Bei der Herstellung des Polymers **A** sind allenfalls verwendete Initiatoren, Co-Initiatoren und Polymerisationsregler so zu wählen, dass in Polymer **A** keine reaktionsfähigen Hydroxyl- oder Aminfunktionen vorhanden sind.

15 Das molare Verhältnis der Monomerbausteine **a** und **b** in Polymer **A** ist üblicherweise im Bereich von 100:0 – 20:80, vorzugsweise 100:0 – 30:70, insbesondere 98:2 – 70:30.

20 Unter „Molekulargewicht“ oder „Molgewicht“ versteht man im Sinne der Erfindung das Molekulargewichtsmittel M_w .

Das Molgewicht des Polymers **A** ist beispielsweise 1'000-100'000 g/mol, vorzugsweise 1'000-50'000 g/mol, besonders bevorzugt 2'000-30'000 g/mol, insbesondere 2'000-15'000 g/mol.

25 Polymer **B**, ist mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossen. Bevorzugt handelt es sich hierbei um ein Polymer mit einem Polyalkylenglykol-Grundgerüst. Bevorzugt entspricht dieses Polymer **B** der Formel

30
$$X-(EO)_x-(PO)_y-(BuO)_z-R$$

wobei x, y, z unabhängig voneinander je die Werte 0 – 250 aufweisen und x+y+z = 3 oder grösser ist;

5 X=OH oder NHR', mit R'=Alkyl mit 1-20 Kohlenstoffatomen, Alkylaryl mit 7-20 Kohlenstoffatomen oder H, vorzugsweise R'=H;

10 EO=Ethylenoxy, PO=Propylenoxy, BuO=Butylenoxy oder Isobutylenoxy;

 und R= Alkyl mit 1-20 Kohlenstoffatomen oder Alkylaryl mit 7-20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Die Reihenfolge der Ethylenoxid(EO)-, Propyleneoxid(PO)- und Butylenoxid(BuO)-Einheiten in Polymer **B** kann blockweise und/oder statistisch verteilt sein.

15 Das molare Verhältnis von Polymeren **B** die Hydroxyl-Endgruppen enthalten zu Polymeren **B** die Amin-Endgruppen enthalten, ist 100:0 bis 0:100, vorzugsweise 100:0 bis 5:95, insbesondere 100:0 bis 20:80, besonders 100:0 bis 91:9.

20 In der Herstellung des festen Polymers sind die Amine **C** ausgewählt aus Ammoniak, Ammoniumsalzen, primären, sekundären linearen und verzweigten C1-C20 Alkylaminen sowie sekundären C1-C20 Hydroxyaminen.

25 Das Verhältnis der Summe der Carbonsäuregruppen oder deren Analoga in Polymer **A** zu der Summe der Hydroxy- und Amino-Gruppen in den Polymeren **B** ist 50:1 bis 1.1:1, bevorzugt 30:1 bis 1.1:1.

 Pro Carbonsäuregruppe oder deren Analoga in Polymer **A** werden für die Herstellung des festen Polymers 0-0.5 Einheiten, vorzugsweise 0.01-0.3 Einheiten, Amin **C** eingesetzt.

30 Die Reaktion von Polymeren **A** mit Polymeren **B** und gegebenenfalls Aminen **C** wird unter Bedingungen durchgeführt, die zumindest zu teilweiser Veresterung beziehungsweise Amidierung der Carboxylat-Gruppen in Polymer **A** führen. Die Reaktion wird vorzugsweise bei höherer Temperatur durchgeführt, besonders bevorzugt zwischen 140 und 250°C, insbesondere

zwischen 150 und 200°C. Veresterungskatalysatoren wie beispielsweise Lewis Säuren können zugegeben werden. Entstehende Nebenprodukte können während der Reaktion aus der Polymerschmelze entfernt werden, zum Beispiel durch Luft- oder Stickstoffstrom, Vakuum oder Salzausfällung.

5

Weiterhin beschreibt die Erfindung Polymere in festem Aggregatzustand, welche erhältlich sind durch die Reaktion von mindestens einem Monomer **a**, welches ausgewählt ist aus ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, oder Analoga von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, 10 in Gegenwart eines Radikalbildners mit mindestens einem Monomer **c**, ausgewählt aus der Gruppe der ungesättigten Ester oder Amide von Polymeren **B**, welche mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossen ist und am anderen Ende Hydroxy- oder Amin-funktionalisiert ist, mit gegebenenfalls mindestens einem ethylenisch un- 15 gesättigten Monomer **b**.

Die Monomere **a**, **b** und Polymer **B** sind bereits vorher beschrieben worden. Monomere **c** sind ausgewählt aus der Gruppe der ungesättigten Estern oder Amiden eines Polymeren **B**. Bevorzugt handelt es sich bei Monomer **c** um einen Ester oder Amid einer α,β -ungesättigten Carbonsäure, 20 insbesondere um einen Ester oder Amid der Acrylsäure oder Methacrylsäure.

Die molaren Verhältnisse der Monomeren **a**, **b** und **c** im obigen Copolymer folgen der Bedingung $(a+c):b = 100:0$ bis 30:70, vorzugsweise 100:0 bis 50:50, insbesondere 98:2 bis 70:30. Das molare Verhältnis der 25 Monomeren **a** und **c** im Copolymer folgen der Bedingung $a:c = 200:1$ bis 0.1:1, vorzugsweise 100:1 bis 0.1:1, insbesondere 29:1 bis 0.1:1.

Die Copolymerisation der Monomeren **a**, **b** und **c** kann nach der üblichen radikalischen Copolymerisations-Technik durchgeführt werden. Als Initiatoren eignen sich beispielsweise organische oder anorganische Peroxide, 30 Hydroperoxide, Persulfate oder organische Azoverbindungen. Zur Regelung der Molekulargewichte können Regler eingesetzt werden, wie beispielsweise anorganische oder organische Schwefelverbindungen, Aldehyde, Ameisensäure, oder anorganische Phosphorverbindungen. Die Polymerisation kann

auch durch Redox-Initiatoren ausgelöst werden. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Toluol, Benzol, Wasser sowie Mischungen davon, bevorzugt Wasser. Das Polymer muss, bei Verwendung eines
5 Lösungsmittels, vor dem Verarbeiten vom Lösungsmittel abgetrennt werden, dies kann durch Ausfällen des Polymers und anschliessendes Abtrennen des Lösungsmittels oder durch Abdestillieren des Lösungsmittel mit oder ohne Vakuum erfolgen. Gegebenenfalls muss das Polymer durch Zuführen von Wärme noch geschmolzen werden. Die entstandene Polymerschmelze kann
10 wie beschrieben weiterverarbeitet werden.

In beiden Möglichkeiten der Herstellung der festen Polymeren gilt weiterhin das Folgende als bevorzugt.

15 Vorteilhaft ist, wenn der Gewichtsanteil der Summe von Propylenoxid (PO)- und Butylenoxid(BO)- Einheiten 29 Gewichts-% des Polymeren **B** nicht überschreitet, insbesondere kleiner als 20 Gewichts-% ist.

Vorteilhaft ist, wenn das Molekulargewicht des Polymeren **B** etwa 120-20'000 g/mol, insbesondere etwa 250-10'000 g/mol ist.

20 Weiterhin vorteilhaft ist, wenn der Anteil von allen Polymeren **B** mit Molekulargewichten unter 500g/mol nicht mehr als 70 Mol-% aller Polymere **B** beträgt, vorzugsweise kleiner als 50 Mol-%, insbesondere kleiner als 30 Mol-% beträgt.

Es ist dem Fachmann bekannt, dass technisch hergestellte
25 monofunktionelle Polyalkyleneoxide, d.h. mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossene Polyalkylenole, immer einen gewissen Anteil an Verunreinigungen aufweisen, welche nicht mit Endgruppen abgeschlossen sind. Insbesondere sind dies solche die vom Fachmann mit dem Term ‚Difunktionalität‘ berücksichtigt
30 werden. Der Gewichtsanteil von difunktionellen Polymeren in Polymer **B** beträgt vorteilhaft weniger als 3 Gewichts-%, vorzugsweise weniger als 2 Gewichts-%, insbesondere weniger als 1 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren **B**.

Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe gewisser wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Stoffe die Erhärtungsreaktion der Polymerschmelze beschleunigen kann. Beispiele für solche Stoffe sind organische oder anorganische Salze wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkalisalze von 5 Salpetersäure, Phosphorsäure, Phosphoriger Säure, Fettsäuren, Sulfonsäuren, Phthalsäure oder organische Verbindungen wie beispielsweise Harnstoff, höhere Alkohole wie beispielsweise Fettalkohole oder Neopentylglykol. Diese Zusätze können zu jedem Zeitpunkt vor dem Verarbeiten der Polymerschmelze zugegeben werden.

10 Diese Zusätze werden dem Polymer, vorzugsweise der Schmelze, in 0 bis 5 Gewichts-% bezogen auf das Polymer in festem Aggregatzustand zugegeben.

Unter „vor dem Verarbeiten der Polymerschmelze“ ist jeder Arbeitsschritt bei der Polymerherstellung gemeint, der vor dem Erstarren der 15 Polymerschmelze erfolgt.

Die am Ende der Reaktion im Reaktor vorliegende Polymerschmelze kann in Gefäße abgefüllt werden um dort zu erstarren. Diese festen Polymere können zur Weiterverarbeitung wieder aufgeschmolzen werden und dann weiterverarbeitet werden.

20 Die am Ende der Reaktion im Reaktor vorliegende Polymerschmelze kann aber auch kontinuierlich oder portionsweise mit dem Fachmann bekannten und geeigneten Mitteln zur Konfektionierung von handhabbaren Feststoffen weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann sie in Platten gegossen werden und, in dieser Form erstarrt, anschliessend zerkleinert 25 werden, beispielsweise durch Zerhacken, Mahlen oder Pellettieren. Der Erstarrungsvorgang kann beispielsweise durch Kühlen beschleunigt werden. Als weiteres Beispiel für eine Weiterverarbeitung der Polymerschmelze kann die Polymerschmelze auch direkt granuliert werden, zum Beispiel mittels eines Kühlbades und eines Zerhackers.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die festen Polymere als Dispergiermittel für anorganische oder organische Dispersionen verwendet werden. Beispiele für solche Dispersionen sind Calcium-

Carbonatdispersionen, Farbstoffdispersionen, Gipsaufschlämmungen, Dispersionen hydraulischer Bindemittel oder Kohleschlämme.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform können die festen 5 Polymere als Dispergiermittel für Dispersionen, die hydraulisch abbindende Bindemittel oder Mischungen von hydraulisch abbindenden mit latent hydraulischen Bindemitteln enthalten, verwendet werden. Solche Dispergiermittel werden in der Betontechnologie als Verflüssiger bezeichnet. Hydraulisch abbindenden Bindemittel sind beispielsweise Zement, Schlacken, 10 Gips oder Anhydrit. Unter latent hydraulisch abbindenden Massen versteht man beispielsweise Puzzolane oder Flugasche. Eine spezielle Verwendung stellt hierbei die Verwendung als Verflüssiger in Fertigmörteln dar.

Die erfindungsgemäßen Polymeren in festem Aggregatzustand 15 können direkt eingesetzt werden, indem man sie beispielsweise als Pulver oder Pellets den zu dispergierenden Stoffen beimischt oder falls die zu dispergierenden Stoffe gemahlen werden müssen, können diesen gegebenenfalls vor dem Mahlvorgang zugesetzt werden. Die festen Polymeren können aber auch in Wasser gelöst als wässrige Lösungen eingesetzt werden.

20

Dem festen Polymer, vorzugsweise vor dem Verarbeiten der Polymerschmelze, können noch andere Zusatzstoffe beigegeben werden. Solche Zusatzstoffe können beispielsweise Alkalien, wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak, C1-C2 Alkylamine sein, andere 25 Dispergiermittel, wie beispielsweise sulfonierte Naphthalinkondensate, sulfonierte Melaminkondensate, Lignosulfonate, Polyacrylate, andere Polycarboxylate oder Abbinderverzögerer und/oder Abbindebeschleuniger für hydraulisch abbindende Bindemittel, Viskositätsmodifizierer, oberflächenaktive Substanzen wie Tenside oder Entschäumer, oder Schwindreduzierer sein.

30

Beispiele**Herstellvorschrift durch Umsetzung von Polymer A mit Polymer B
(Beispiele PA-1 bis PA-5)**5 **Herstellvorschrift für erfindungsgemässes Polymer PA-1**

In einen Rundkolben mit mechanischem Rührer, Thermometer, Gaseinleitrohr und Destillationsbrücke werden 160 g einer 50-prozentigen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure (Molekulargewicht 4500) und 5,0 g einer 50-prozentigen Schwefelsäure vorgelegt. Die Mischung wird auf 50°C erwärmt 10 und 400 g Polyethyleneglykol-Monomethylether (Molekulargewicht 2000) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter N2-Strom auf 160°C erwärmt. Das in der Mischung enthaltene Wasser sowie das Reaktionswasser werden kontinuierlich unter N2-Strom abdestilliert. Nach vier Stunden ist eine 15 Säurezahl von 1.5 mmol H+/g erreicht und die Polymerschmelze wird in Aluschalen von ca. 100 mm Durchmesser und ca. 7 mm Höhe, die auf nicht 20 beheizten Keramikplatten eines Labortisches stehen, gegossen und erstarren gelassen.

Polymere PA-2 bis PA-5 wurden in gleicher Weise wie Polymer PA-1 20 hergestellt mit den in Tabelle a angegebenen Ausgangsstoffen und Reaktionszeiten.

Herstellvorschrift für Vergleichspolymere VA-1 und VA-2

Die Vergleichspolymeren VA-1 und VA-2 wurden in gleicher Weise wie 25 Polymer PA-1 hergestellt mit den in Tabelle b angegebenen Ausgangsstoffen und Reaktionszeiten

Polymer	Polycarbonsäure-Lösung in H ₂ O (Polymer A)	Einsatzmenge (g)	Polyalkylen glykol (Polymer B)	Einsatzmenge (g)	Schwefelsäure 50%ig (g)	Reaktionszeit bei 160°C (Stunden)	Säurezahl (mmol H ⁺ /g)
PA-2	Polyacrylsäure mit M _w = 4500 g/mol, 50% in H ₂ O	160	Methoxypolyethylene-glykol mit M _w = 3000 g/mol	600	6.0	5	1.00
PA-3	Copolymer von Methacrylsäure mit Acrylsäure im Molverhältnis 3:1 mit M _w = 4500 g/mol, 40%ig in H ₂ O	230	Methoxypolyethylene-glykol mit M _w = 2000 g/mol	440	3.0	3	1.05
PA-4	Polymethacrylsäure mit M _w = 4100 g/mol, 40% in Wasser	245	Methoxypolyethylene-glykol mit M _w = 2000 g/mol	400	2.0	3.5	0.80
PA-5	Copolymer von Methacrylsäure mit Acrylsäure im Molverhältnis 3:1 mit M _w = 4500 g/mol 40% in H ₂ O	230	Methoxypolyethylene-glykol mit M _w = 2000 g/mol und Methylpolyethylen-glycolamin mit M _w = 520 g/mol	300 und 60	2.0	2.5	1.10

Tabelle a: Herstellung der erfindungsgemässen Polymere PA-2 bis PA-5

Polymer	Polycarbonsäure-Lösung in H ₂ O (Polymer A)	Einsatzmenge (g)	Poly-alkylen glykol (Polymer B)	Einsatzmenge (g)	Schwefelsäure 50%ig (g)	Reaktionszeit bei 160°C (Stunden)	Säurezahl (mmol H ⁺ /g)
VA-1	Copolymer von Methacrylsäure mit Acrylsäure im Molverhältnis 3:1 mit M _w = 4500 g/mol, 40%ig in H ₂ O	230	Methoxypolyethylene-glykol mit M _w = 350 g/mol	175	1.5	1.5	1.50
VA-2	Polyacrylsäure mit M _w = 7000 g/mol, 54%ig in H ₂ O	155	Methoxy-polyethyleneoxid-polypropylenoxid-amin mit EO/PO Verhältnis von 70/30 mit M _w = 2000 g/mol	400	1.0	2.5	1.60

Tabelle b: Herstellung der Vergleichspolymere VA-1 und VA-2

Die Polymeren PA1-PA5 konnten nach dem Auskühlen und Erstarren problemlos als Platten von den Schalen abgelöst und in kleine, nicht verklebende Stücke zerkleinert werden.

5 Die Vergleichspolymere VA-1 und VA-2 blieben auch nach 24 Stunden bei Raumtemperatur sowie auch nach 24 Stunden bei 6°C zähviskos und klebrig.

**Herstellvorschrift für die Umsetzung von Monomer a mit Monomer c und
10 gegebenfalls Monomer b**

Herstellvorschrift für erfindungsgemässes Polymer (Beispiel PC-1)

In einen 500 ml Rundkolben mit mechanischem Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden 70 g deionisiertes Wasser vorgelegt und auf 75-80°C erwärmt. Sobald die Temperatur erreicht ist, werden gleichzeitig über 15 unterschiedliche Dosierpumpen die Monomermischung (bestehend aus 121.2 g eines Esters von Methacrylsäure mit Polyethyleneglykol-5000 Monomethyl-ether, 12.1 g Methacrylsäure und 140 g Wasser) und eine Lösung aus 3.1 g Natriumperoxodisulfat in 40 g Wasser innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Dabei werden sofort und alle 15 Minuten in 8 Portionen insgesamt 1.4 g 20 Thiomilchsäure zugegeben. Anschliessend werden 0.8 g Natriumperoxodisulfat in 5.0 g Wasser zugegeben und bei 75-80°C nachpolymerisiert bis der Peroxidtest negativ ist. Durch Zugabe von 6.4 g NaOH (50%ig) wird ein pH von 4.7 eingestellt. Der Rückflusskühler wird nun gegen eine Destillationsbrücke ausgetauscht und das Wasser abdestilliert. Die viskose Polymerschmelze wird 25 in Aluschalen von ca. 100 mm Durchmesser und ca. 7 mm Höhe, die auf nicht beheizten Keramikplatten eines Labortisches stehen, gegossen und erstarren gelassen.

Herstellvorschrift für Vergleichsbeispiel Polymer (Beispiel VC-1)

30 In einen 500 ml Rundkolben mit mechanischem Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden 92.0 g deionisiertes Wasser vorgelegt und auf 85-90°C erwärmt. Sobald die Temperatur erreicht ist, werden gleichzeitig über unterschiedliche Dosierpumpen die Monomermischung (bestehend aus

103.0 g eines Esters von Methacrylsäure mit Polyethyleneglykol-500 Monomethylether, 44.7 g Methacrylsäure und 110 g Wasser), eine Lösung aus 4.6 g Natriumpyrosulfit in 39.0 g Wasser und eine Lösung aus 5.7 g Natriumperoxodisulfat in 40.0 g Wasser innerhalb von 2 Stunden zudosiert.

5 Anschliessend wird bei 85-90°C nachreagieren gelassen bis der Peroxidtest negativ ist. Der Rückflusskühler wird nun gegen eine Destillationsbrücke ausgetauscht und das Wasser abdestilliert. Die Polymerschmelze wird in Aluschalen von ca. 100 mm Durchmesser und ca. 7 mm Höhe, die auf nicht beheizten Keramikplatten eines Labortisches stehen, gegossen und erstarrten

10 gelassen.

Das Polymer PC-1 konnte nach dem Auskühlen und Erstarren problemlos als Platte von den Schalen abgelöst und in kleine, nicht verklebende Stücke zerkleinert werden. Das Vergleichspolymer VC-1 wurde auch nach 24 Stunden nicht fest, sondern blieb weich.

Beispiel für den Einsatz von Calciumhydroxid als Beschleuniger für die
20 Erstarrungsreaktion der Polymerschmelze

Die Herstellung von Polymer PA-1 wird in gleicher Ansatzgrösse wiederholt. Die Polymerschmelze wird auf 100°C gekühlt und es werden 2 Gewichtsprozent Calciumhydroxid-Pulver zugegeben und 5 Minuten gut eingemischt. Anschliessend wird die Polymerschmelze auf ein Blech 25 ausgegossen und erstarrten gelassen. Die Härte der festen Polymeren wurde mit Hilfe des Härteprüfgerätes nach Shore A, DIN 53505 geprüft. Das Erstarren mit Zusatz von Calciumhydroxid-Puver erfolgte deutlich schneller als ohne, wie in Tabelle c gezeigt.

Härte Shore A nach:							
	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.
ohne Ca(OH) ₂	weich, n.m. [‡]	weich, n.m. [‡]	weich, n.m. [‡]	weich, n.m. [‡]	55	59	60
mit Ca(OH) ₂	weich, n.m. [‡]	Oberfläche hart aber noch n.m. [‡]	56	59	62	62	64

Tabelle c: Erstarrungsgeschwindigkeit der Polymerschmelzen PA-1 mit und ohne Calciumhydroxid-Zugabe (Labortemperatur = 23°C).

[‡] n.m. = „nicht messbar“

Wie aus Tabelle c ersichtlich ist, wird durch Zugabe von Calciumhydroxid bereits nach 15 Minuten eine Festigkeit des Polymeren 5 erreicht, die ohne Zugabe erst nach 60 Minuten erreicht ist.

Beispiel für die Herstellung von wässrigen Polymerlösungen aus den festen Polymeren

10 30 g festes Polymer PA-1 werden in 70 g Wasser gelöst. Es wird eine klare, gelbliche Polymerlösung erhalten.

30 g festes Polymer PA-1, das unter Zusatz von 2 Gewichtsprozent Calciumhydroxid-Pulver erstarrten gelassen wurde, werden in 70 g Wasser 15 gelöst. Es wird eine trübe, gelbliche Polymerlösung erhalten.

Patentansprüche

1. Polymer in festem Aggregatzustand erhältlich durch die Reaktion von mindestens einem Polymer **A**, hergestellt aus

5 - mindestens einem Monomer **a** ausgewählt aus ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder Analoga von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren,

und

10 - gegebenenfalls mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer **b**,

15 mit mindestens einem Polymer **B**, welches mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossen ist und am anderen Ende Hydroxy- oder Amin-funktionalisiert ist,

20 und gegebenenfalls mindestens einem Amin **C**.

25 2. Polymer in festem Aggregatzustand erhältlich durch die Reaktion von mindestens einem Monomer **a** ausgewählt aus ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder Analoga von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren,

25 in Gegenwart eines Radikalbildners

30 mit mindestens einem Monomer **c** ausgewählt aus der Gruppe der ungesättigten Ester und Amide eines Polymeren **B**, welches mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossen ist und am anderen Ende Hydroxy- oder Amin-funktionalisiert ist,

und gegebenenfalls mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer **b**.

5 3. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Analogon der ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe Säuresalze, Säurehalogenide, Säureanhydride und Säureester.

10 4. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **B**, welches mit unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht reaktiven Endgruppen einseitig abgeschlossenen und am anderen Ende Hydroxy- oder Amin-funktionalisiert ist, die folgende Formel besitzt:

15



wobei x, y, z unabhängig voneinander je die Werte 0 – 250 aufweisen und $x+y+z = 3$ oder grösser ist;
20 X=OH oder NHR', mit R'=Alkyl mit 1-20 Kohlenstoff-Atomen, Alkylaryl mit 7-20 Kohlenstoffatomen oder H, vorzugsweise R'=H;
EO=Ethylenoxy, PO=Propylenoxy, BuO=Butylenoxy oder Isobutylenoxy;
25 und R= Alkyl mit 1-20 Kohlenstoffatomen oder Alkylaryl mit 7-20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

5. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **B** Verunreinigungen von difunktionellen Polymeren im Gewichtsanteil von weniger als 3 Gewichts-% enthält, vorzugsweise weniger als 2 Gewichts-%, 5 insbesondere weniger als 1 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren **B**.

6. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der Summe von 10 Propyleneoxid (PO)-und Butylenoxid(BO)- Einheiten 29 Gewichts-% des Polymeren **B** nicht überschreitet, insbesondere kleiner als 20 % ist.

7. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Monomer a 15 Maleinsäure, Itaconsäure, oder Crotonsäure ist, vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure.

8. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das 20 Molekulargewicht des Polymers **B** etwa 120-20'000 g/mol, insbesondere etwa 250-10'000 g/mol, ist.

9. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer **A** ein 25 Molekulargewicht im Bereich von 1'000 – 100'000 g/mol, vorzugsweise 1'000 – 50'000 g/mol, besonders bevorzugt 2'000-30'000 g/mol, insbesondere 2'000 – 15'000 g/mol aufweist.

10. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss einem der 30 vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Polymer **A** das molare Verhältnis der Monomerbausteine **a** und **b** im Bereich von 100:0 – 20:80 ist, vorzugsweise 100:0 – 30:70, insbesondere 98:2 – 70:30.

11. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in festem Aggregatzustand als Pulver, Schuppen oder in Platten vorliegt.

5 12. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polymer vor dem Erstarren mindestens ein Betonverflüssiger zugesetzt wird.

10 13. Polymer in festem Aggregatzustand gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polymer vor dem Erstarren mindestens ein Zusatz für hydraulisch oder latent hydraulisch abbindende Bindemittel aus der Gruppe der Abbindeverzögerer, Abbindebeschleuniger, Viskositätsmodifizierer und Schwindreduzierer zugesetzt wird.

15 14. Verfahren zur Herstellung eines Polymers in festem Aggregatzustand gemäss Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 3 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in festem Aggregatzustand durch Abkühlung einer Polymerschmelze anfällt und gegebenenfalls in eine 20 transportierbare Form zerkleinert wird.

15. Verfahren zur Herstellung eines Polymers in festem Aggregatzustand gemäss einem der Ansprüche 2 – 13 durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten, Carboxylgruppen- oder 25 deren Analogon enthaltenden Monomer mit mindestens einem Ester oder Amid von ethylenisch ungesättigten mono- oder Dicarbonsäuren mit einem Polymer B und gegebenenfalls noch weiteren, copolymerisierbaren Monomeren und gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, welches anschliessend entfernt wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines Polymers in festem Aggregatzustand gemäss Anspruch 14 oder 15 dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerschmelze vor dem Erkalten wasserlösliche oder wasserdispergierbare Beschleuniger für die Erhärtungsreaktion der 5 Polymerschmelze zugesetzt werden.

17. Verfahren zur Herstellung eines Polymers in festem Aggregatzustand gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als wasserlösliche oder wasserdispergierbare Beschleuniger für die 10 Erhärtungsreaktion der Polymerschmelze Beschleuniger eingesetzt werden ausgewählt aus der Gruppe umfassend anorganische, organische Salze, Harnstoff und höhere Alkohole.

18. Verwendung des Polymers in festem Aggregatzustand gemäss 15 einem der Ansprüche 1-13 als Dispergiermittel für wässrige Dispersionen.

19. Verwendung des Polymers in festem Aggregatzustand gemäss einem der Ansprüche 1-13 als Verflüssiger für hydraulisch abbindende Systeme.

20. Verwendung des Polymers in festem Aggregatzustand gemäss einem der Ansprüche 1-13 als Verflüssiger in Fertigmörtel Systeme.

21. Verwendung des Polymers in festem Aggregatzustand gemäss 25 einem der Ansprüche 1-13 in Wasser gelöst als Verflüssiger für zementhaltige Systeme.

22. Wässrige Lösung, erhalten durch Auflösen des Polymers in festem Aggregatzustand gemäss einem der Ansprüche 1-13 in Wasser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G81/02 C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 00898 A (GRACE W R & CO) 9 January 1997 (1997-01-09) claims 1,2,5,11,26,27,38 page 1, line 11 – line 19 ---	1,4,7, 18-22
X	WO 99 02466 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 21 January 1999 (1999-01-21) claim 1 ---	1,2,7,9
A	US 5 660 626 A (OHTA AKIRA ET AL) 26 August 1997 (1997-08-26) claim 1 ---	1
A	DE 44 45 569 A (SANDOZ AG) 22 June 1995 (1995-06-22) claim 1 column 2, line 3 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2003

Date of mailing of the international search report

24/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02892

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9700898	A	09-01-1997	US	5703174 A	30-12-1997
			AU	704079 B2	15-04-1999
			AU	6336296 A	22-01-1997
			CA	2224782 A1	09-01-1997
			CN	1193326 A	16-09-1998
			DE	69623289 D1	02-10-2002
			DE	69623289 T2	17-04-2003
			EP	0833849 A1	08-04-1998
			JP	11508219 T	21-07-1999
			TR	9701642 T1	21-05-1998
			WO	9700898 A1	09-01-1997
			US	5840114 A	24-11-1998
-----	-----	-----	-----	-----	-----
WO 9902466	A	21-01-1999	US	5985989 A	16-11-1999
			AU	8730498 A	08-02-1999
			WO	9902466 A1	21-01-1999
			EP	1015399 A1	05-07-2000
			JP	2002510276 T	02-04-2002
-----	-----	-----	-----	-----	-----
US 5660626	A	26-08-1997	DE	69610650 D1	23-11-2000
			DE	69610650 T2	03-05-2001
			EP	0725043 A2	07-08-1996
			JP	8268741 A	15-10-1996
-----	-----	-----	-----	-----	-----
DE 4445569	A	22-06-1995	CH	687206 A5	15-10-1996
			DE	4445569 A1	22-06-1995
			ES	2129279 A1	01-06-1999
			FR	2714068 A1	23-06-1995
			GB	2285048 A , B	28-06-1995
			IT	RM940814 A1	21-06-1995
			JP	7216026 A	15-08-1995
			US	5665842 A	09-09-1997
			US	5668195 A	16-09-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02892A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G81/02 C04B24/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 00898 A (GRACE W R & CO) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Ansprüche 1,2,5,11,26,27,38 Seite 1, Zeile 11 - Zeile 19 ---	1,4,7, 18-22
X	WO 99 02466 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 21. Januar 1999 (1999-01-21) Anspruch 1 ---	1,2,7,9
A	US 5 660 626 A (OHTA AKIRA ET AL) 26. August 1997 (1997-08-26) Anspruch 1 ---	1
A	DE 44 45 569 A (SANDOZ AG) 22. Juni 1995 (1995-06-22) Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 3 -----	1

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. Juni 2003	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 24/06/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02892

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9700898	A	09-01-1997	US	5703174 A		30-12-1997
			AU	704079 B2		15-04-1999
			AU	6336296 A		22-01-1997
			CA	2224782 A1		09-01-1997
			CN	1193326 A		16-09-1998
			DE	69623289 D1		02-10-2002
			DE	69623289 T2		17-04-2003
			EP	0833849 A1		08-04-1998
			JP	11508219 T		21-07-1999
			TR	9701642 T1		21-05-1998
			WO	9700898 A1		09-01-1997
			US	5840114 A		24-11-1998

WO 9902466	A	21-01-1999	US	5985989 A		16-11-1999
			AU	8730498 A		08-02-1999
			WO	9902466 A1		21-01-1999
			EP	1015399 A1		05-07-2000
			JP	2002510276 T		02-04-2002

US 5660626	A	26-08-1997	DE	69610650 D1		23-11-2000
			DE	69610650 T2		03-05-2001
			EP	0725043 A2		07-08-1996
			JP	8268741 A		15-10-1996

DE 4445569	A	22-06-1995	CH	687206 A5		15-10-1996
			DE	4445569 A1		22-06-1995
			ES	2129279 A1		01-06-1999
			FR	2714068 A1		23-06-1995
			GB	2285048 A , B		28-06-1995
			IT	RM940814 A1		21-06-1995
			JP	7216026 A		15-08-1995
			US	5665842 A		09-09-1997
			US	5668195 A		16-09-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)